



②特願昭 47-14087    ⑪特開昭 47-18538

④公開昭47.(1972) 9.14 (全27頁)

審査請求 無

国名 ドイツ国  
出願日 1971年2月/  
出願番号 P.2/06.57.  
(B)に並びなし 昭和47年 2月10日

特許庁長官 井土 武久殿

⑬ 日本国特許庁

# ⑬ 公開特許公報

1. 発明の名称    シャレンガソフ    ナイセイキウ  
写真画像の形成法

2. 発明者    ドイツ国ケルン80、ロゲンドルフシュトラーセ63  
氏名    ヘルムート・カムプフェル    (外3名)

3. 特許出願人  
住 所    ドイツ国レーヴァークーゼン (番地なし)  
名 称    アグファ-ググエルト・アクチエンゲゼルシャ  
フト  
代 表 者    ヨゼフ・シュツツクハウゼン  
国 籍    ドイツ国

4. 代理人  
郵便番号    105  
住 所    東京都港区芝罘町1丁目3番地  
第9ビル8階 (電話 434-2851 ~ 3)  
(2967)氏 名    弁護士 川 原 田    申

5. 添附書類の目録  
(1) 明 細 書    1 通  
図 面    1 通  
(2) 発 任 状 (原文及訳文)    各 1 通  
(3) 優先権証明書 (原文及訳文)    各 1 通  
(4) 原 告 明 本    1 通

特 許 庁  
AT. 2.10  
1972. 2. 10  
方式  
審査

庁内整理番号

⑤日本分類

6906 46	103 H0
6946 46	103 K3
6946 46	116 F2

## 明 細 書

1. 発明の名称    写真画像の形成法

2. 特許請求の範囲

(1) 中性スチリル色素、メロシアニンまたはハロゲン置換ベンゼン環もしくはセリナゾールから誘導される複素環を含むシアニン色素の種類からの少なくとも一種の増感色素、グアニジンもしくはピグアニド系の化合物および80-200℃の温度で転移する画像形成還元性アシルアセトニトリル誘導体を含む感光性層を画像を形成させるように露光させ、これによつて露光部分において画像形成還元性化合物が非転移性化合物に変わり、(2) 感光性層の未露光部分から転移する画像形成化合物と反応して着色生成物をつくる化合物を含む受像層と上記の露光した層を接触させ、そして(3) 互いに接触させながら二つの層を80-200℃の温度に加熱して可視画像を形成させる、段階を含む写真画像の形成方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は乾式写真複写法およびこの方法を行な

う際の感光性材料に関する。

乾式方法により複写物を形成する写真方法はそれ自体周知である。これらの方法は画像を形成するように露光または加熱されこれにより画像を形成するカラー写真反応を生ずる感光性または感熱性層を含む材料を用いる。

ネガ画像を形成させることのできる上記の周知のタイプの感光性材料は欠点がいくつかある。たとえば、これらのとくにスペクトルの可視範囲における感光性が好ましくないので、複写時間が長くなり、カラー原面の複写には問題がある。さらにでき上がった画像はなお感光性であり、これらの露光に対する安定性は、一般にかなり複雑な後処理によつてのみ得られる。

感光性化合物および受像層に転移されうる画像形成化合物を含む感光性被膜を画像に露光させて、露光部分において画像形成化合物が非転移性化合物にかわるようにし、画像形成化合物と反応する化合物を含む受像層と露光した層を接触させて色素を生じ、そして互いに接触している間この層

(1)

(2)

を、画像形成化合物が感光性層の露光部分から受像層に移る温度に加熱することを含む複写を形成させる方法も周知である。

たとえば、写真現像薬を含むハロゲン化銀乳剤層をもつた感光性材料が用いられる、いわゆる加熱現像法もこの方法に属する。露光後、現像薬と反応して色素を生ずることのできる物質を含む受像層と接触させて加熱することにより、これらは現像される。加熱時に感光性被膜の未露光部分から現像薬が受像層に移り、色素画像を生ずる。

これらの周知の加熱現像または現像薬昇華法の欠点は、水和物を生ずる塩やグリコールなど層の残留湿度を上昇させる物質の存在により、そして、高い残留湿度によつて、わずかに硬化したまたは未硬化乳剤層におけるほとんどの現像薬の酸化に対する不安定性を増加させるため、現像薬を含むハロゲン化銀乳剤層の貯蔵性が良好でないことである。

米国特許第3094417号明細書記載の方法もこのタイプである。この方法では転移可能な化

(3)

本出願人は(1)中性スチリル色素メロシアンまたはハロゲン置換ベンゼン環またはセリナザールから誘導される複素環を含むシアン色素の種類、の少なくとも一種の増感剤、ジアニジンまたはピグアニド系の化合物および80-200℃の温度範囲で受像層に転移されるアシルアセトニトリル系の画像形成還元剤を含む感光性層を画像を形成するように露光さ、これにより、露光部分において画像形成還元剤が非、性化合物に変わり、(2)未露光部分から転移した還元剤と反応する化合物を含む受像層と上記の露光した層を接触させてカラー生成物を形成し、そして(3)接触させながらこの層を80-200℃の温度範囲に加熱して受像層に可視画像を生じさせる段階を含む写真画像を形成するための方法を発見した。

この層の感光性はジアニジンまたはピグアニド誘導体の少なくとも一種を加えることにより非常に増加する。

次式の化合物がとくに適当であることがわかった：

(5)

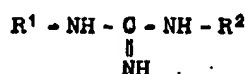
合物および色素を含む感光性乳剤が用いられる。露光時に転移可能な化合物たとえば4-メトキシ-1-ナフトールは非転移性生成物にかわる。次いで加熱することにより、この化合物は未露光部分から受像層に移りここでこれは銀塩たとえばペヘン酸銀と反応してポジ銀画像を与える。

同様の方法はOLS第2070839号にも記載されており、ここにおいては光によつて失活せらる、そして銀塩と反応することのできるアセトアセトニトリル誘導体が用いられる。

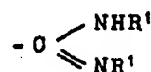
これらの方法はすべて、乳剤層の感光性が低いことが多く、または材料の安定性が限定され、または高いガンマ値および高いコントラストをもつ複写の形成が困難であるという欠点がある。

乾式写真複写法および、非常に感光性で、安定であり、そして材料をスペクトルのすべての必要な範囲に対して感光性にし、そして多色および黒画像をともに形成させる色素を含む、上記方法に適した感光性材料を提供することが本発明の目的である。

(4)



(式中  $R^1$  は水素またはアリールとくにフェニル系の基であり、このアリール基またはとくにフェニル環はどの位置でもよいが、好ましくはオルトまたはパラ位において好ましくは炭素原子3個までのアルキルまたはアルコキシ、ハロゲンたとえばフッ素、塩素、臭素もしくはヨウ素により置換されるが、たとえばカルボキシル、エステル化カルボキシル、スルホ、スルホンアミドまたはエステル化スルホ基などの他の置換基によつて置換されてもよく、 $R^2$  はアリール好ましくはフェニル系の基であり、アリール基またはフェニル環は $R^1$ に記載したように置換されてもよく、または式



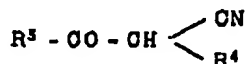
(式中  $R^1$  は上記の意味を有する)の基で置換されてもよい)。

0-トリルピグアニド、1,3-ピフェニルジアニジンおよび1,3-ジ-0-トリルジアニジンが

(6)

とくに適当である。

次に一般式のアシルアセトニトリル誘導体が 50-200°C の温度範囲において転移する両像形成還元剤として適当である：



(式中  $R^3$  は(1)炭素原子5個までのアルキル、好ましくはメチルまたはエチル、(2)好ましくは炭素原子5個までのアルコキシまたはアルコキシカルボニル、(3)アリールまたは置換アリールとくにフェニル系の基であり、これはたとえば好ましくは炭素原子3個以下のアルキルもしくはアルコキシ、またはハロゲンたとえばフッ素、塩素、臭素もしくはヨウ素、ならびにエステル化カルボキシルなどの他の置換基によつて置換されてもよく、そして(4)アルアルキルとくにベンジルまたはフェニルエチルであり、 $R^4$  は(1)アリールとくにフェニル系の基であり、これはたとえばハロゲンたとえばフッ素、塩素、臭素もしくはヨウ素、フェニル、フェノキシ、好ましくは炭素原子3個以下のア

(7)

表

ニトリル基 $R^3-OO-$	$R^4$
1 アセチル	4-メトキシフェニル
2 アセチル	フェニル
3 アセチル	3-フルオロフェニル
4 アセチル	3-メチルフェニル
5 アセチル	4-メチルフェニル
6 アセチル	4-フェニルフェニル
7 アセチル	4-クロロフェニル
8 アセチル	3,4-ジメトキシフェニル
9 アセチル	4-ブロモフェニル
10 アセチル	2,5-ジクロロフェニル
11 アセチル	4-ニードフェニル
12 アセチル	3-クロロフェニル
13 アセチル	3,4,5-トリメトキシフェニル
14 プロピオニル	フェニル
15 アセチル	2-フリル
16 ベンザイル	フェニル
17 アセチル	3-ピリジル
18 4-メトキシベンザイル	フェニル
19 アセチル	2-チエニル
20 アセチル	3,4-メチレンジオキシフェニル
21 エトキシカルボニル	フェニル

(9)

特開 昭47-18538 (8)

ルキルもしくはアルコキシによつて置換されてもよく、または(2)複素環基たとえばフリル、ピリジルまたはチエニルである)。

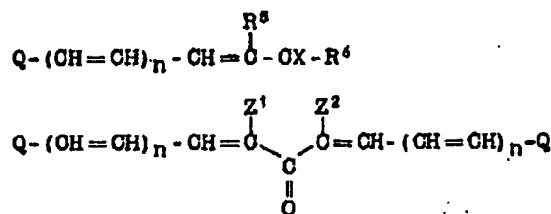
適当な化合物を表1に示す：

表

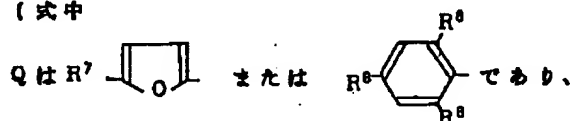
次のタイプの化合物が増感剤として適当である

：

A) 次の一般式の中性スチリル色素



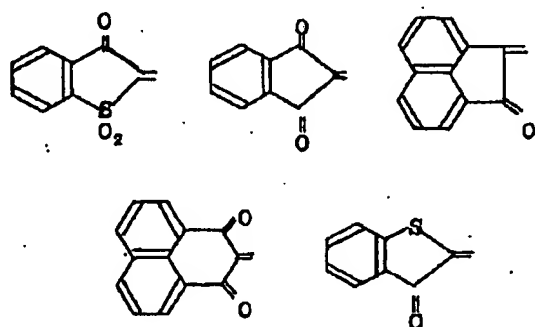
(式中



$R^5$  はシアノ、 $-CO-R^9$ 、 $-CO-N(R^9)_2$ 、 $-COOR^9$  であり、 $R^6$  は  $R^9$  または  $-O-R^9$ 、 $-N(R^9)_2$  であり、 $R^8$  および  $R^6$  は一緒に複素環式または同素環式ケトメチレン環を完結させるために繋がる部分を表わしてもよく；これらの環は、たとえば3-エチレンローダニン、3-アリルローダニンおよび3-シクロヘキシルローダニンなどのローダニン系、

(10)

3-エチル-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオンなどの2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン系、1,3-ジメチル-2-チオヒダントインおよび1-メチル-3-フェニル-2-チオヒダントインなどのチオヒダントイン系、1,3-ジエチル-チオバルピツル酸および1,3-ジフェニルチオバルピツル酸などのバルピツル酸またはチオバルピツル酸系、イソオキサゾロン、オキシインドール、2-チオ-2,5-チアゾリジンジオンまたは2,4-イミダゾリジンジオン系または次の構造式：



(//)

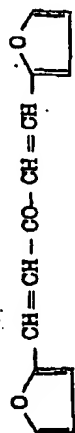
コキシたたとえばメトキシまたはエトキシ、アルコキシカルボニル、ヒドロキシアルキル、アルキルチオ、アリールたたとえばフェニル、またはアルアルキルたたとえばベンジル、アミノ、置換アミノなどの置換基をさらに含んでもよい。

たとえば次の化合物が適当である：

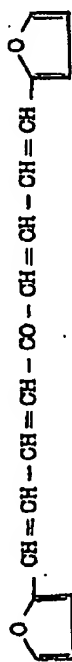
のケトメチレン化合物など、シアニン化学において一般的を要であり、 $R^7$  は水素またはニトロであり、 $R^8$  は水素、 $-O-R^9$ 、 $-S-R^9$ 、 $-N(R^9)_2$ であり、 $R^9$ は好ましくは炭素原子6個以下の飽和またはオレフィン系不飽和脂肪族基であり、これはたとえばフェニル、ヒドロキシル、ハロゲンたたとえば塩素もしくは臭素、アミノ、カルボキシル、スルホまたはアリールたたとえばフェニルもしくはナフチルで置換されることができ、 $Z^1$  および  $Z^2$  は水素、好ましくは炭素原子3個以下のアルキル、または好ましくは炭素原子4個以下のアルコキシカルボニルであり； $Z^1$  および  $Z^2$  はまた5-または6-員環の一部を形成するメチレン基を表わしてもよく、 $n$ は0、1または2であり、 $X$ は酸素またはイオウである。)

アリール基を含む複素環は必要に応じて好ましくは炭素原子3個以下のアルキル基たとえばメチルまたはエチル、ハロゲンたたとえば塩素、臭素、またはヨウ素、またはトリフルオロメチル基、ヒドロキシル、好ましくは炭素原子3個以下のアル

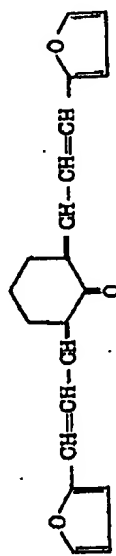
(/2)



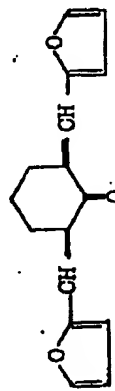
A 1



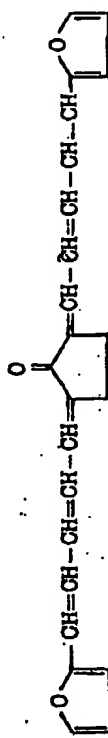
A 2



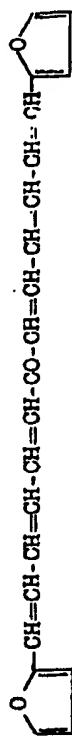
A 3



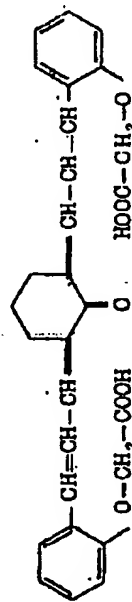
A 4



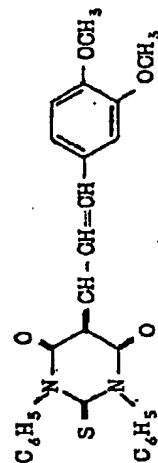
A 5



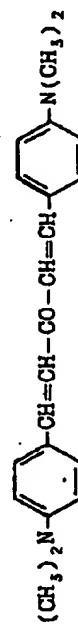
A 6



A 7

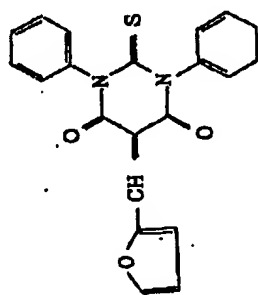


A 8

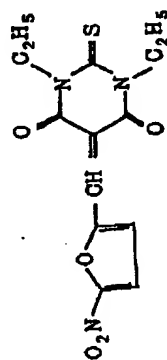


A 9

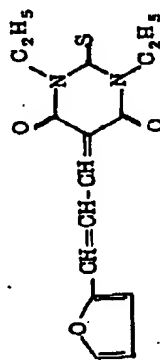
(/4)



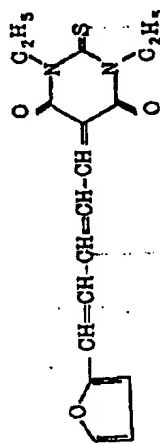
A 10



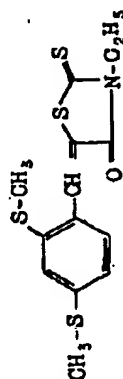
A 11



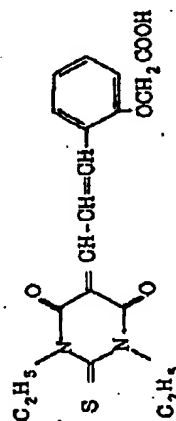
A 12



A 13

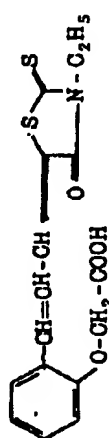
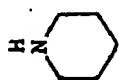


A 14

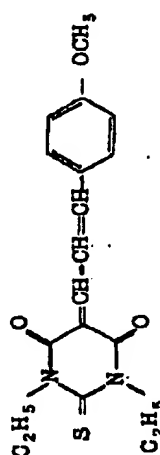


A 15

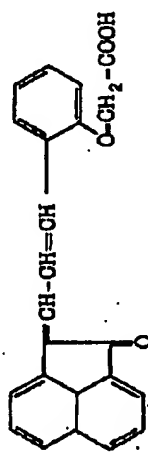
(/5)



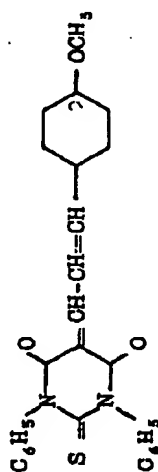
A 16



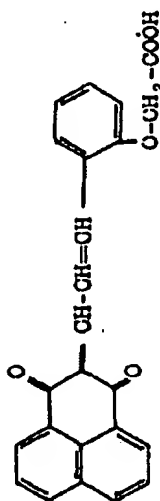
A 17



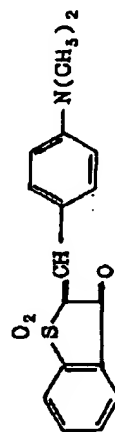
A 18



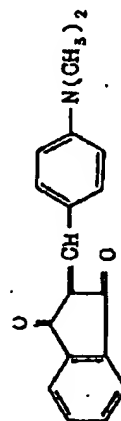
A 19



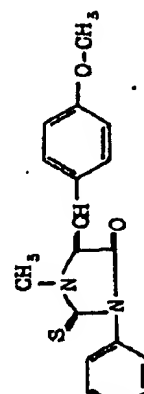
A 20



A 21

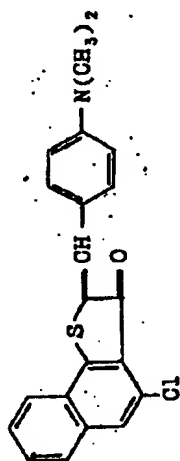


A 22

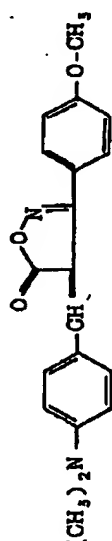


A 23

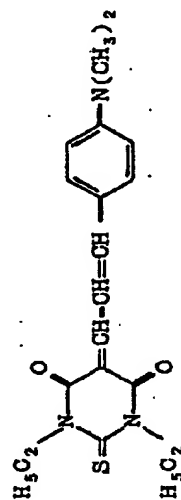
(/6)



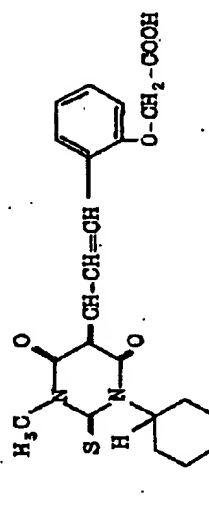
A 24



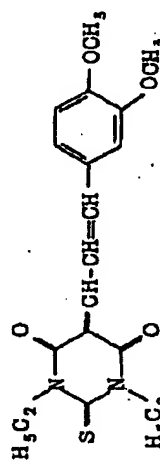
A 25



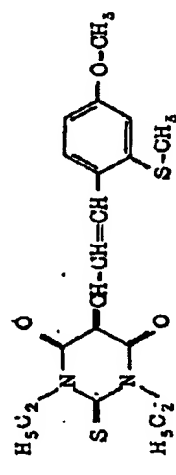
A 26



A 27

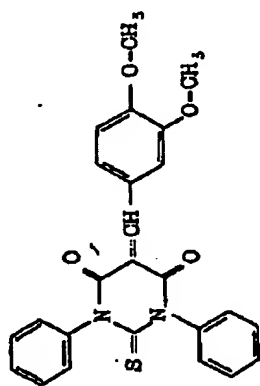


A 28

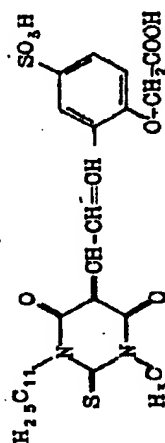


A 29

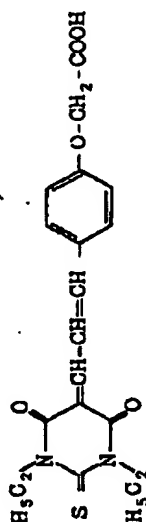
(/6)



A 30



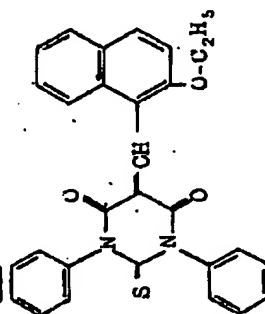
A 31



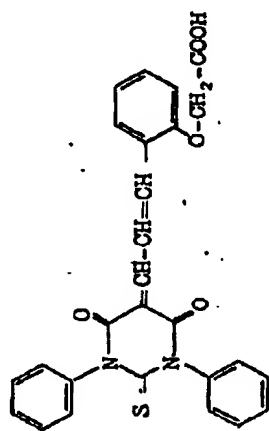
(8)  
A 32



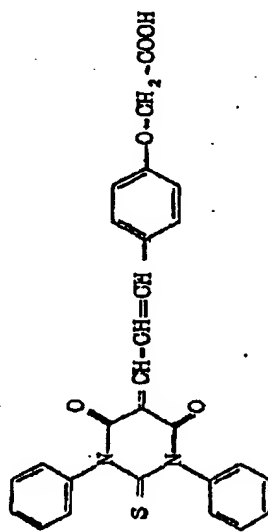
A 33



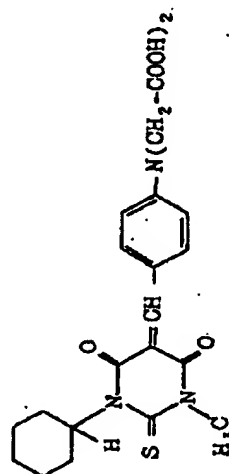
A 34



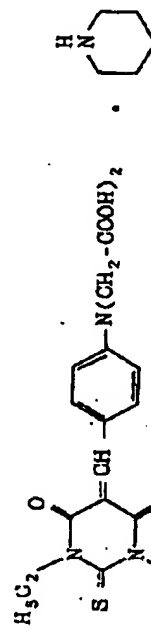
A 35



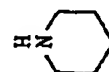
A 36



A 37



A 38



(/9)



本発明により用いられる色素は、たとえばアルコール、ピリジンまたは水酢酸などの溶媒中、必要に応じてトリエチルアミンまたはピペリジンのような塩基を加えて、ケトメチレン化合物と相当するアルデヒドの縮合により容易に得られる。

色素A7およびA26の製造について以下に詳述する。

#### 色素A7

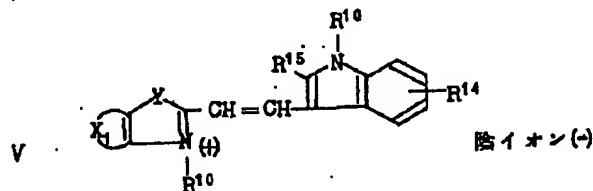
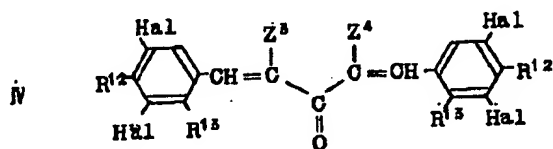
50g水酸化ナトリウム水溶液2.5mlを、アルコール50ml中の0-ヒドロキシケイ皮アルデヒド-0-酢酸4.0gおよびシクロヘキサノン1.0gの溶液に加える。室温で30分間放置した後、混合物を希塩酸で酸性にし、色素を吸引る過により取り出し、クロロホルム/メタノールから再結晶する。

2.4g、融点264-266℃(分解を伴う)。

#### 色素A26

蒸気浴上でアルコール50ml中の1,3-ジエチルチオバールピツル酸2.0gを4-ジメチルアミノケイ皮アルデヒド1.7gとともに加熱する。冷却

(20)



(式中HalはCl、BrまたはIであり；R10は(1)好ましくは炭素原子6個以下の飽和または不飽和脂肪族基で、これはハロゲンまたはフェニル、ヒドロキシル、アミノ、カルボキシル、スルホ、スルファモイル、カルバモイル、アルコキシカルボニル、アルコキシ、カルボキシアルキル、スルファトまたはチオスルファト基などの置換基を含んでもよい；(2)シクロアルキルたとえばシクロヘキサシル；または(3)アリールとくにフェニル系の基で

(22)

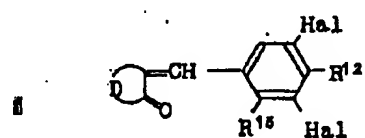
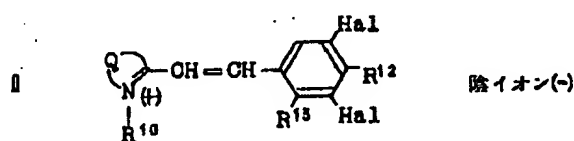
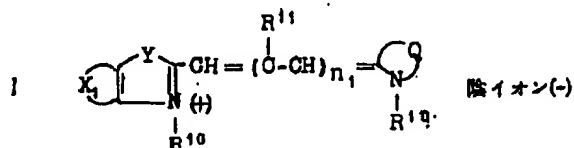


特開 昭47-18538 (B)

後、色素を吸引る過で取り出し、クロロホルム/メタノールから再結晶させる。

3.3g、融点212-214℃。

B). 以下の一般式のアロゲンおよび/またはセレン含有ポリメチン色素



(2/)

あり；R11はハロゲン、好ましくは炭素原子3個以下のアルキル、アリールたとえばフェニル、またはシクロアルキルたとえばシクロヘキサシルであり；R12およびR15は同じかまたは異なっており、水素またはヒドロキシであり、しかしR12およびR15のうち少なくとも一方はヒドロキシル基であり；R14は水素、好ましくは炭素原子5個以下のアルキルまたはアルコキシ、ハロゲンとくに塩素、臭素またはヨウ素、トリフルオロメチル基またはアリールとくにフェニル基であり；R16はフェニルなどのアリール、置換されてもよいたとえばチエニルまたはフリルなどの複素環であり；X1はYがSoと異なる場合少なくとも1個のハロゲンたとえば塩素、臭素、またはヨウ素またはトリフルオロメチル基を含むベンゼンまたはナフタレン環たとえば5-ヨードベンズチアザール、5-ヨードベンズセレンアザール、6-ヨードベンズチアザール、6-ブロモベンズチアザール、5-ブロモベンズオキサザールまたは5-ヨードベンズオキサザール環などを完結するのに要する環部分

(23)



であり；

$Z^3$  および  $Z^4$  は水素、好ましくは炭素原子 3 個以下のアルキル、好ましくは炭素原子 4 個以下のアルコキシカルボニル基であり； $Z^3$  および  $Z^4$  は 5-または 6-員環を完結するのに必要なメチレン基であることもでき；

Y は O、S、Se、 $-OH=CH$ 、 $>N$ -アルキル（アルキルは好ましくは炭素原子 5 個以下）、 $>N$ -アリールとくに  $>N$ -フェニルであり；陰イオンはたとえば塩化物、臭化物またはヨウ化物などのハロゲン化物、パークロレート、スルフェート、メチルスルフェート、D-トリスルフェートのようにどのような陰イオンでもよく； $R^{10}$  が陰イオン形における酸基を含む場合は陰イオンを省略してペタインを存在させるようにしてもよく；

n は 0、1 または 2 であり；

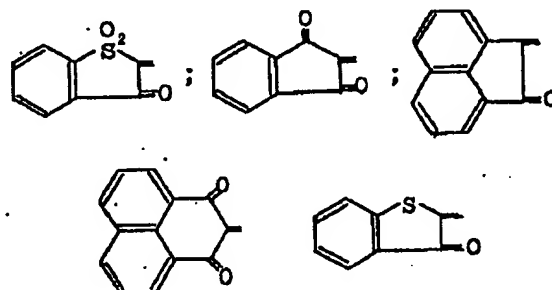
D は同素または複素環式ケトメチレン環を完結させるのに要する環の部分で、これらはシアニン化学において一般的なケトメチレン環たとえば 3-

(24)

により示されるケトメチレン環などがあり；Q は 5-または 6-員環の複素環を完結させるのに要する部分であり、この複素環基は縮合ベンゼン環またはナフタレン環およびさらに置換基を含んでもよく、これらにはシアニン化学において一般的な複素環化合物たとえばチアザール系（たとえばチアザール、4-メチルチアザール、5-メチルチアザール、4,5-ジメチルチアザール、4-フェニルチアザール、5-フェニルチアザール、4,5-ジフェニルチアザールなど）、ベンズチアザール系（たとえばベンズチアザール、4-クロロベンズチアザール、5-クロロベンズチアザール、6-クロロベンズチアザール、7-クロロベンズチアザール、6-ブロモベンズチアザール、5-ヨードベンズチアザール、6-ヨードベンズチアザール、4-メチルベンズチアザール、5-メチルベンズチアザール、6-メチルベンズチアザール、5,6-ジメチルベンズチアザール、4-フェニルベンズチアザール、5-フェニルベンズチアザール、6-フェニルベンズチアザール、5

(26)

エチルローダニン、3-アリルローダニン、3-シクロヘキシルローダニンなどのローダニン系、3-エチル-2-チオ-2,4-オキサザリジンジオンなどの 2-チオ-2,4-オキサザリジンジオン系、1,3-ジメチル-2-チオヒダントイン、1-メチル-3-フェニル-2-チオヒダントインのようなチオヒダントイン系、1,3-ジエチル-チオバルビツル酸、1,3-ジフェニルチオバルビツル酸などのバルビツル酸またはチオバルビツル酸系、イソオキサゾロン、オキシインドール、2-チオ-2,5-チアザリジンジオン、2,4-イミダザリジンジオン系または次の構造式：



(25)

-ヒドロキシベンズチアザール、6-ヒドロキシベンズチアザール、4-メトキシベンズチアザール、5-メトキシベンズチアザール、6-メトキシベンズチアザール、5-エトキシベンズチアザール、6-エトキシベンズチアザール、5,6-ジメトキシベンズチアザール、5,6-メチレンジオキシベンズチアザール、5-ジエチルアミノベンズチアザール、6-ジエチルアミノベンズチアザール、5-カルボキシベンズチアザール、5-スルホベンズチアザール、テトラヒドロベンズチアザール、7-オキソテトラヒドロベンズチアザールなど）、ナフトチアザール系（たとえばナフト(1,2-d)チアザール、ナフト(2,1-d)チアザール、5-メトキシナフト(2,1-d)チアザール、5-エトキシナフト(2,1-d)チアザール、7-メトキシナフト(2,1-d)チアザール、8-メトキシナフト(1,2-d)チアザールなど）、セエナザール系（たとえば4-メチルセレナザールまたは4-フェニルセレナザール）、ベンゼセレナザール系（たとえばベンゼセレナザール

(27)

ル、5-クロロベンゾセレンナゾール、5,6-ジメ  
チルベンゾセレンナゾール、5-ヒドロキシベンゾ  
セレンナゾール、5-メトキシベンゾセレンナゾール  
、テトラヒドロベンゾセレンナゾールなど)、ナフ  
トセレンナゾール系(たとえばナフト(1,2-d)  
セレンナゾールまたはナフト(2,1-d)セレンナ  
ゾール)、オキサゾール系(たとえばオキサゾール  
、4-メチルオキサゾール、4-フェニルオキサ  
ゾール、4,5-ジフェニルオキサゾールなど)、  
ベンズオキサゾール系(たとえばベンズオキサゾ  
ール、5-クロロベンズオキサゾール、6-クロ  
ロベンズオキサゾール、5,6-ジメチルベンズオ  
キサゾール、5-フェニルベンズオキサゾール、  
5-ヒドロキシベンズオキサゾール、5-メトキ  
シベンズオキサゾール、5-エトキシベンズオキ  
サゾール、6-ジアルキルアミノベンズオキサゾ  
ール、5-カルボキシベンズオキサゾール、5-  
スルホベンズオキサゾール、5-スルホアミド  
ベンズオキサゾール、5-β-カルボキシビニル  
ベンズオキサゾールなど)、ナフトオキサゾール  
(28)

ジン、3,6-ジメチルピリジン、4,5-ジメチル  
ピリジン、4,6-ジメチルピリジン、4-クロロ  
ピリジン、5-クロロピリジン、6-クロロピリ  
ジン、3-ヒドロキシピリジン、4-ヒドロキシ  
ピリジン、5-ヒドロキシピリジン、6-ヒドロ  
キシピリジン、3-フェニルピリジン、4-フェ  
ニルピリジン、6-フェニルピリジンなど)、4-  
ピリジン系(たとえば2-メチルピリジン、3-  
メチルピリジン、2,3-ジメチルピリジン、  
2,5-ジメチルピリジン、2,6-ジメチルピリジ  
ン、2-クロロピリジン、3-クロロピリジン、  
2-ヒドロキシピリジン、3-ヒドロキシピリ  
ジンなど)、2-キノリン系(たとえばキノリン、  
3-メチルキノリン、5-メチルキノリン、7-  
メチルキノリン、8-メチルキノリン、6-クロ  
ロキノリン、8-クロロキノリン、6-メトキシ  
キノリン、6-エトキシキノリン、6-ヒドロキ  
シキノリン、8-ヒドロキシキノリン、5-オキ  
ソ-5,6,7,8-テトラヒドロキノリンなど)、4-  
キノリン系(たとえばキノリン、6-メトキシ

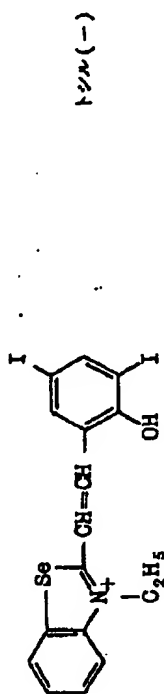
(30)

系(たとえばナフト(1,2-d)オキサゾール、  
ナフト(2,1-d)オキサゾールまたはナフト(2,3-d)  
オキサゾール)、イミダゾール系(た  
とえば1-メチルイミダゾール、1-エチル-4-  
フェニルイミダゾール、1-ブチル-4,5-ジ  
メチルイミダゾールなど)、ベンズイミダゾール  
系(たとえば1-メチル-ベンズイミダゾール、  
1-ブチル-4-メチルベンズイミダゾール、1-  
エチル-5,6-ジクロロベンズイミダゾール、  
1-エチル-5-トリフルオロメチルベンズイミ  
ダゾールなど)、ナフトイミダゾール系(たと  
えば1-メチルナフト(1,2-d)イミダゾールま  
たは1-エチルナフト(2,3-d)イミダゾール  
)、3,3-ジアルキルインドレニン系(たとえば  
3,3-ジメチルインドレニン、3,3,5-トリメチ  
ルインドレニン、3,3-ジメチル-5-メトキシ  
インドレニンなど)、2-ピリジン系(たとえば  
ピリジン、3-メチルピリジン、4-メチルピリ  
ジン、5-メチルピリジン、6-メチルピリジン  
、3,4-ジメチルピリジン、3,5-ジメチルピリ

(29)

キノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノ  
リンなど)、イソキノリン系(たとえばイソキノ  
リンまたは3,4-ジヒドロイソキノリン)、チア  
ゾリン系(たとえばチアゾリン、4-メチルチア  
ゾリンなど)ならびにピロリン、テトラヒドロピ  
リジン、チアジアゾール、オキサジアゾール、ピ  
リミジン、トリアジンまたはベンズチアジン系が  
ある。複素環およびアリール基はたとえば好まし  
くは炭素原子3個以下のアルキル基たとえばメチ  
ルあるいはエチル、ハロゲンたとえば塩素、臭素  
もしくはヨウ素、またはトリフルオロメチル基、  
ヒドロキシル、好ましくは炭素原子3個以下のア  
ルコキシたとえばメトキシあるいはエトキシ、ヒ  
ドロキシアルキル、アルキルチオ、アリールたと  
えばフェニルまたはアルアルキルたとえばベンジ  
ル、アミノ、置換アミノなどにより、あらゆる知  
ましい方法によつてさらに置換されてもよい。  
たとえば次の化合物が適当である：

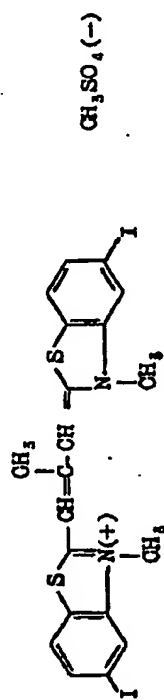
(31)



トシム (-)

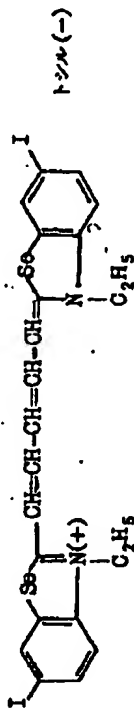
B 1

$\text{ClO}_4^-$  (-)



$\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  (-)

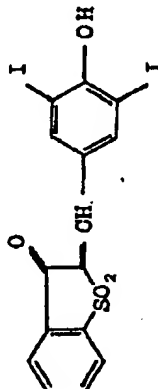
B 2



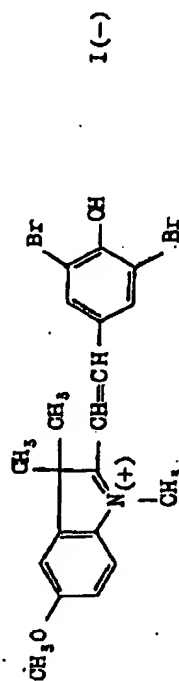
トシム (-)

B 3

トシム (-)

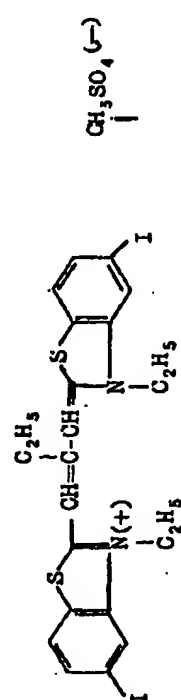


B 4



I (-)

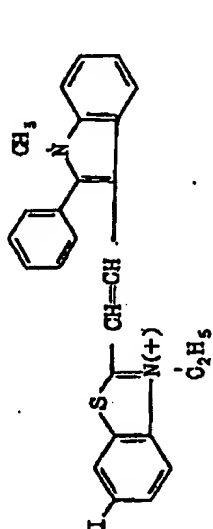
B 5



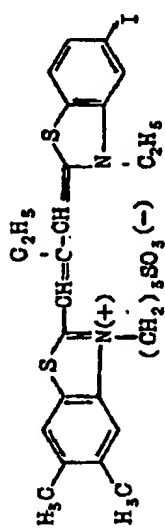
$\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  (-)

B 6

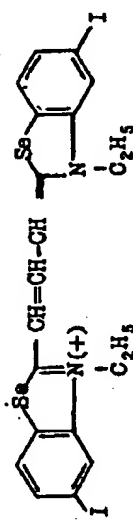
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$  (-)



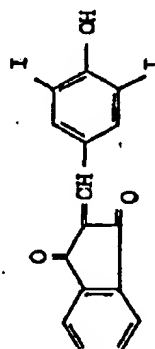
B 7



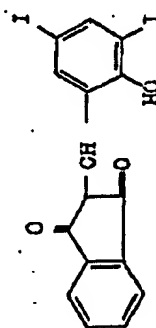
B 8



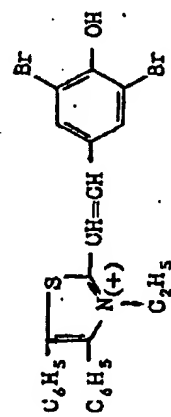
B 9



B 10



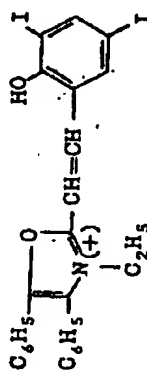
B 11



B 12

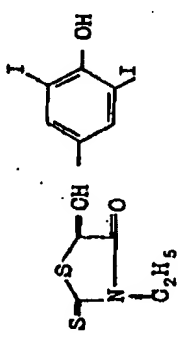
特開 昭47-18538

I (-)

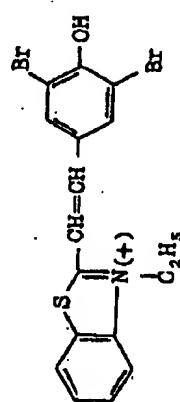


B 19

B 13

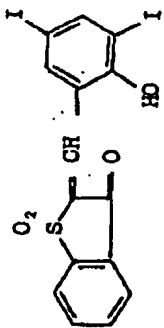


I (-)

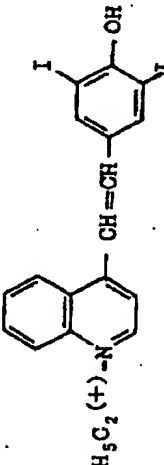


B 20

B 14

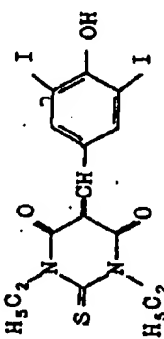


I (-)

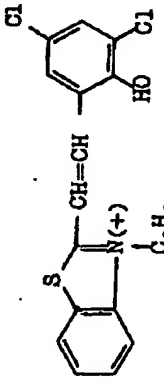


B 21

B 15

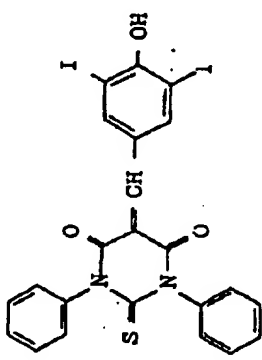


Cl (-)

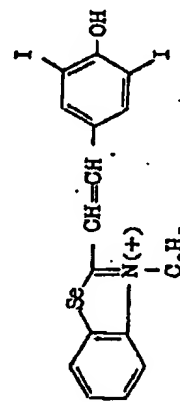


B 22

B 16

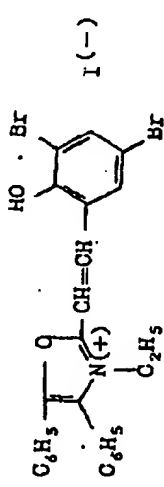


I (-)

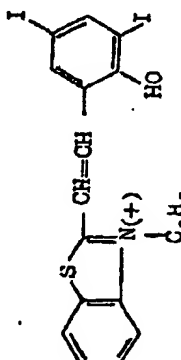


B 23

B 17

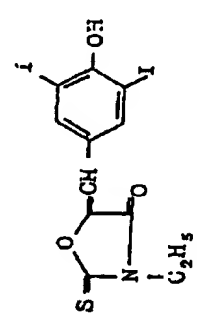


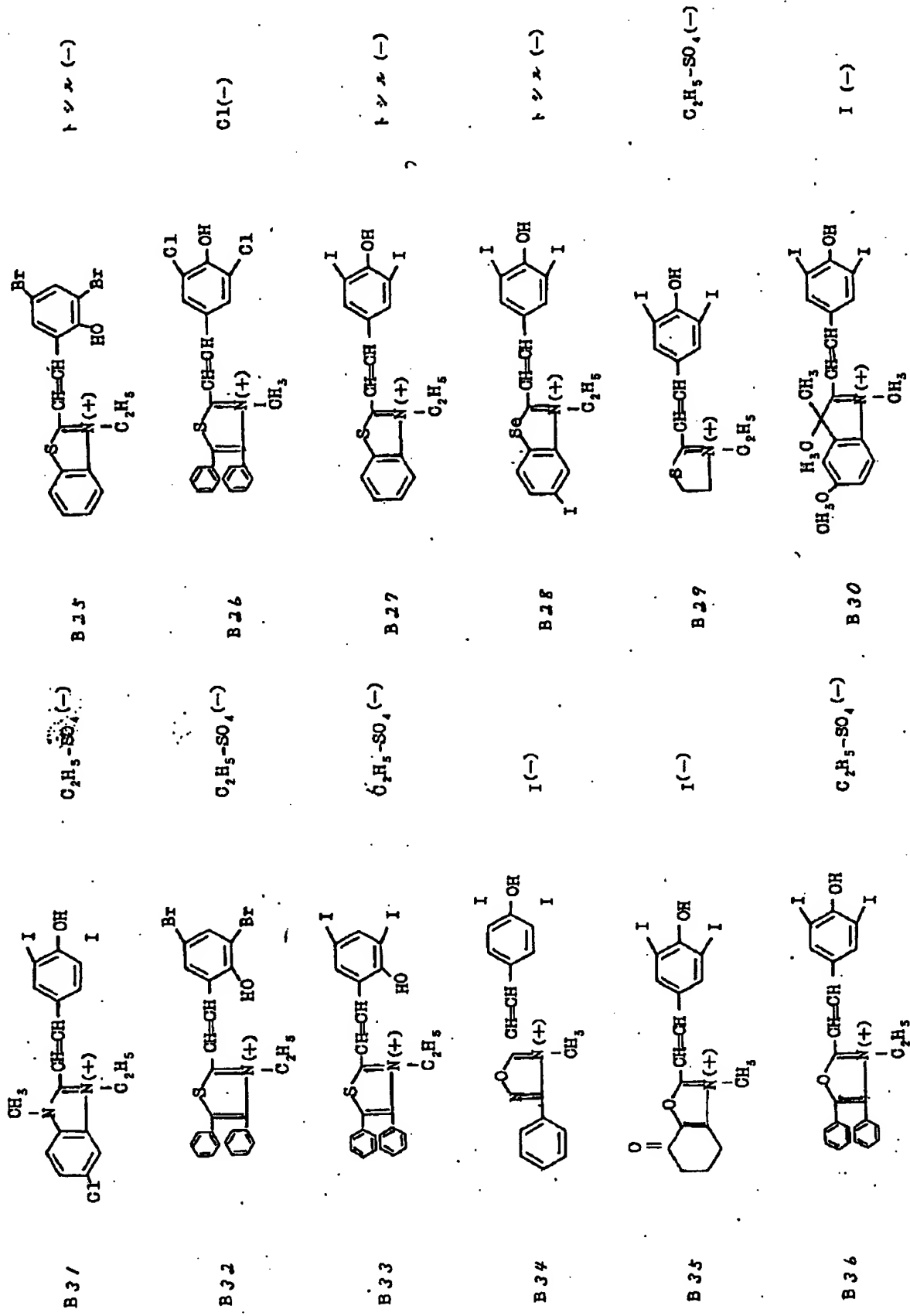
I (-)



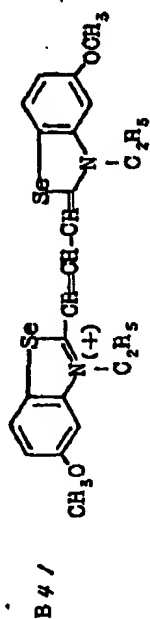
B 24

B 18





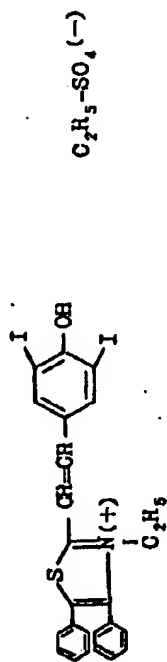
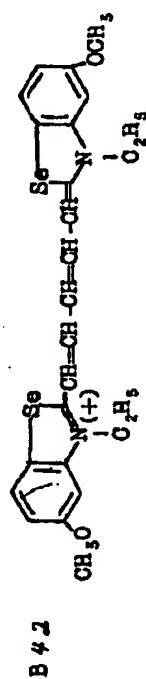
(37)



148

**O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (-)**

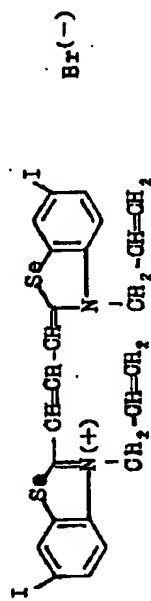
B37

 $\text{C}_2\text{H}_5\text{-SO}_2(-)$ 

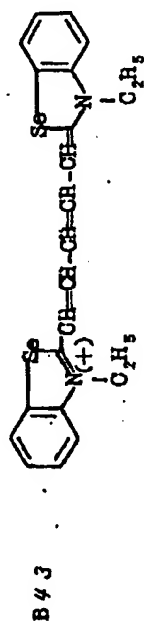
847

$C_2H_5SO_4(-)$

B38



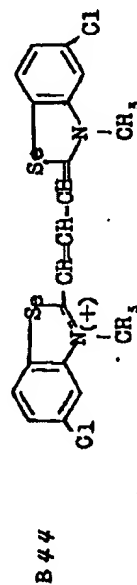
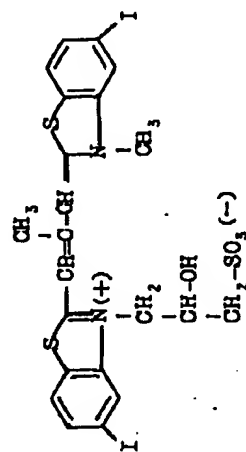
Br(-)



B43

(一) 又

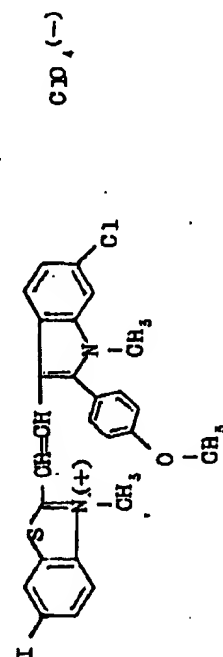
B39



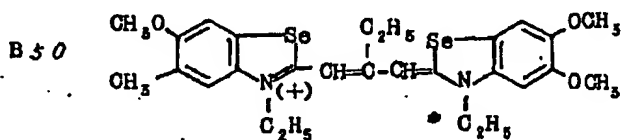
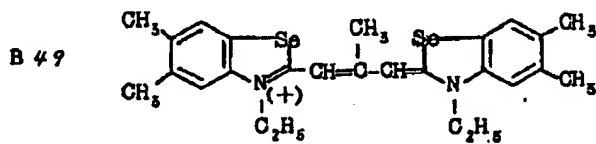
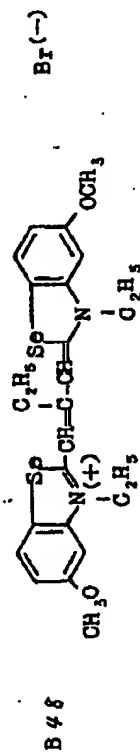
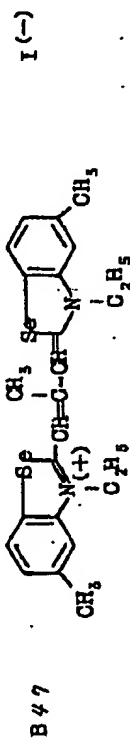
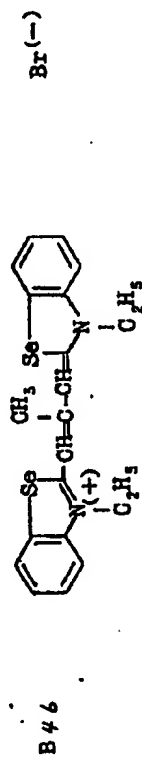
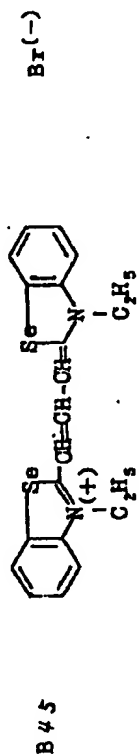
カカロ

 $\text{CH}_3\text{SO}_2(-)$ 

B40



СРО. (—)



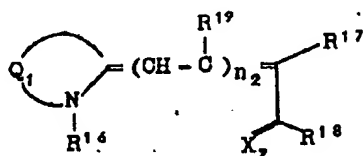
I 式のモノ-、トリ-およびペンタメチンシアニンは周知の方法で合成でき、たとえば F.M. Hamer、シアニン色素および関連化合物 (The Cyanine Dye and Related Compounds.) (1964) を参照されたい。

II-V 式の色素は複素環式塩基の 2-メチル第四塩またはケトメチレン化合物と相当するアルデヒドとをたとえばアルコール、ピリジンまたは水酢酸などの溶媒中でトリエチルアミンまたはピペリジンなどの塩基を加えて縮合させて得られる。

化合物 B/5 および B/23 の製造方法について詳細に記述する。他の化合物は同様の方法で得られる。

化合物 B/5

水酢酸 30 ml 中でピペリジン 6 ml を加え、1,3-ジエチル-チオバルピツル酸 2.0 g を 3,5-ジヨード-4-ヒドロキシ-ベンズアルデヒド 3.7 g と 5 分間還流させた。混合物を冷却し、色素を吸引る過により取り出し、メタノールから再結晶した。融点 248°C (分解) の色素 3.6 g が得られた。



(式中 R<sup>16</sup> は (1) 好ましくは炭素原子 6 個以下の飽和または不飽和脂肪族基で、たとえばハロゲンまたはフェニル、ヒドロキシル、アミノ、カルボキシル、スルホ、スルファモイル、カルバモイル、カルボキシアルキル、アルコキシカルボニル、スルファトまたはチオスルファト基で置換されてもよく、(2) シクロアルキルたとえばシクロヘキシル；または (3) アリールとくにフェニル系の基であり；R<sup>17</sup> は CN、-CO-R<sup>9</sup>、-CO-N(R<sup>9</sup>)<sub>2</sub>、-COOR<sup>9</sup> であり、R<sup>18</sup> は R<sup>9</sup>、O-R<sup>9</sup>、-N(R<sup>9</sup>)<sub>2</sub>、-N(OH<sub>2</sub>)<sup>+</sup> であり、R<sup>17</sup> および R<sup>18</sup> は同素環式または複素環式ケトメチレン環を完結させるのに必要な環部分を残わしてもよく；これらには 3-エチルローダニン、3-アリルローダニン、3-シクロヘキシルローダニンなどのローダニン系、3-エチル-2-チオ-2,4-オキサザリジンジオンなどの 2

れた。

化合物 B/23

アルコール 50 ml 中にトリエチルアミン 2 ml を加えた 2-メチル-3-エチルベンゾセレンアザールトシレート 4.0 g および 3,5-ジヨード-4-ヒドロキシベンズアルデヒド 3.7 g を蒸気浴上で 15 分間加熱する。短時間で色素が析出する。混合物を冷却し、色素を吸引る過により取り出し、アルコールで洗ってジメチルホルムアミドから再結晶する。

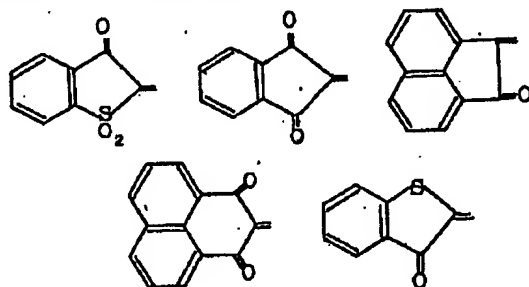
3.7 g、融点 237°C (分解)。

II 式の色素はこの製造の場合は、陰イオンに相当する酸が離脱した結果キノイド型で存在することもある (F.M. Hamer、シアニン色素および関連化合物 (1964)、592 頁参照)。このことは本発明の目的に対する効果に関しては重要ではない。

o) 次の一般式のメロシアニン：

(43)

-チオ-2,4-オキサザリジンジオン系、1,3-ジメチル-2-チオヒダントイン、1-メチル-3-フェニル-2-チオヒダントインなどのチオヒダントイン系、1,3-ジエチルチオバルピツル酸、1,3-ジフェニルチオバルピツル酸などのバルピツル酸またはチオバルピツル酸系、イソオキサザロン、オキシインドール、2-チオ-2,5-チアザリジンジオン、2,4-イミダザリジンジオン系または次の構造式：



により示されるケトメチレン化合物などのシアニン化学において一般的な環があり、R<sup>19</sup> は水素、炭素原子 4 個までのアルキル、ヒドロキシル、炭素原子 4 個までのアルコキシたとえばメトキシま



たはエトキシ、またはアリアルたとえばフェニルであり； $R^2$  は前記の意味を有し； $X_2$  は酸素またはイオウであり； $n_2$  は0、1または2であり； $m$  は4、5または6であり； $Q_1$  は5-または6-員の複素環を完結させるのに要する環の部分であり、この複素環基は縮合ベンゼン環またはナフタレン環およびさらに置換基を含むことができ、これらには、たとえばチアゾール系（たとえばチアゾール、4-メチルチアゾール、5-メチルチアゾール、4,5-ジメチルチアゾール、4-フェニルチアゾール、5-フェニルチアゾール、4,5-ジフェニルチアゾールなど）、ベンズチアゾール系（たとえばベンズチアゾール、4-クロロベンズチアゾール、5-クロロベンズチアゾール、6-クロロベンズチアゾール、7-クロロベンズチアゾール、6-ブロモベンズチアゾール、5-ヨードベンズチアゾール、6-ヨードベンズチアゾール、4-メチルベンズチアゾール、5-メチルベンズチアゾール、6-メチルベンズチアゾール、5,6-ジメチルベンズチアゾール、4-フェニル

(46)

ルまたは4-フェニルセレナゾール）、ベンゾセレナゾール系（たとえばベンゾセレナゾール、5-クロロベンゾセレナゾール、5,6-ジメチルベンゾセレナゾール、5-ヒドロキシベンゾセレナゾール、5-メトキシベンゾセレナゾール、テトラヒドロベンゾセレナゾールなど）、ナフトセレナゾール系（たとえばナフト（1,2-d）セレナゾールまたはナフト（2,1-d）セレナゾール）、オキサゾール系（たとえばオキサゾール、4-メチルオキサゾール、4-フェニルオキサゾール、4,5-ジフェニルオキサゾールなど）、ベンズオキサゾール系（たとえばベンズオキサゾール、5-クロロベンズオキサゾール、6-クロロベンズオキサゾール、5,6-ジメチルベンズオキサゾール、5-フェニルベンズオキサゾール、5-ヒドロキシベンズオキサゾール、5-メトキシベンズオキサゾール、5-エトキシベンズオキサゾール、6-ジアルキルアミノベンズオキサゾール、5-カルボキシベンズオキサゾール、5-スルホベンズオキサゾール、5-スルホンアミドベンズ

(48)

ルベンズチアゾール、5-フェニルベンズチアゾール、6-フェニルベンズチアゾール、5-ヒドロキシベンズチアゾール、6-ヒドロキシベンズチアゾール、4-メトキシベンズチアゾール、5-メトキシベンズチアゾール、6-メトキシベンズチアゾール、5-エトキシベンズチアゾール、6-エトキシベンズチアゾール、5,6-ジメトキシベンズチアゾール、5,6-メチレンジオキシベンズチアゾール、5-ジエチルアミノベンズチアゾール、6-ジエチルアミノベンズチアゾール、5-カルボキシベンズチアゾール、5-スルホベンズチアゾール、テトラヒドロベンズチアゾール、7-オキソテトラヒドロベンズチアゾールなど）、ナフトチアゾール系（たとえばナフト（1,2-d）チアゾール、ナフト（2,1-d）チアゾール、5-メトキシナフト（2,1-d）チアゾール、5-エトキシナフト（2,1-d）チアゾール、7-メトキシナフト（2,1-d）チアゾール、8-メトキシナフト（1,2-d）チアゾールなど）、セレナゾール系（たとえば4-メチルセレナゾール

(47)

オキサゾール、5-β-カルボキシビニルベンズオキサゾールなど）、ナフトオキサゾール系（たとえばナフト（1,2-d）オキサゾール、ナフト（2,1-d）オキサゾールまたはナフト（2,3-d）オキサゾール）、イミダゾール系（たとえば1-メチルイミダゾール、1-エチル-4-フェニルイミダゾール、1-ブチル-4,5-ジメチルイミダゾールなど）、ベンズイミダゾール系（たとえば1-メチルベンズイミダゾール、1-ブチル-4-メチルベンズイミダゾール、1-エチル-5,6-ジクロロベンズイミダゾール、1-エチル-5-トリフルオロメチルベンズイミダゾールなど）、ナフトイミダゾール系（たとえば1-メチルナフト（1,2-d）イミダゾールまたは1-エチルナフト（2,3-d）イミダゾール）、3,3-ジアルキルインドレニン系（たとえば3,3-ジメチルインドレニン、3,3,5-トリメチルインドレニンなど）、2-ピリジン系（たとえばピリジン、3-メチルピリジン、4-メチルピリジン、5

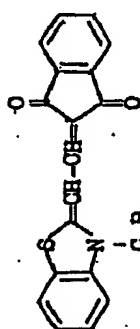
(49)

-メチルピリジン、6-メチルピリジン、3,4-ジメチルピリジン、3,5-ジメチルピリジン、3,6-ジメチルピリジン、4,5-ジメチルピリジン、4,6-ジメチルピリジン、4-クロロピリジン、5-クロロピリジン、6-クロロピリジン、3-ヒドロキシピリジン、4-ヒドロキシピリジン、5-ヒドロキシピリジン、6-ヒドロキシピリジン、3-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、6-フェニルピリジンなど)、4-ピリジン系(たとえば2-メチルピリジン、3-メチルピリジン、2,3-ジメチルピリジン、2,5-ジメチルピリジン、2,6-ジメチルピリジン、2-クロロピリジン、3-クロロピリジン、2-ヒドロキシピリジン、3-ヒドロキシピリジンなど)、2-キノリン系(たとえばキノリン、3-メチルキノリン、5-メチルキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン、6-クロロキノリン、8-クロロキノリン、6-メトキシキノリン、6-エトキシキノリン、6-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキノリン、5-オキノ-

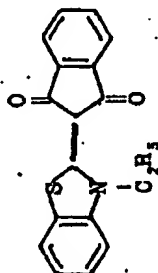
5,6,7,8-テトラヒドロキノリンなど)、4-キノリン系(たとえばキノリン、6-メトキシキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリンなど)、イソキノリン系(たとえばイソキノリンまたは3,4-ジヒドロイソキノリン)、チアゾリン系(たとえばチアゾリン、4-メチルチアゾリンなど)ならびにピロリン、テトラヒドロピリジン、チアジアゾール、オキサジアゾール、ピリミジン、トリアジンまたはベンズチアジン系などのシアニン化学において一般的な複素環が含まれる。複素環は、好ましくは炭素原子3個以下のアルキルたとえばメチルあるいはエチル、ハロゲンたとえば塩素、ヨウ素あるいは臭素、トリフルオロメチル、ヒドロキシル、好ましくは炭素原子3個以下のアルコキシたとえばメトキシあるいはエトキシ、ヒドロキシアルキル、アルキルチオ、アリールたとえばフェニル、またはアルアルキルたとえばベンジル、アミノ、置換アミノなどでさらに置換され得る)。たとえば次の化合物が適当である:

(50)

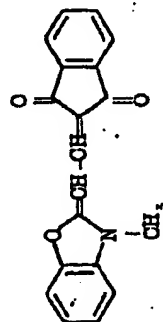
(51)



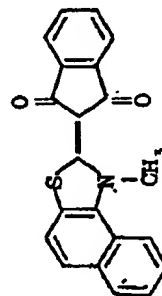
51



52

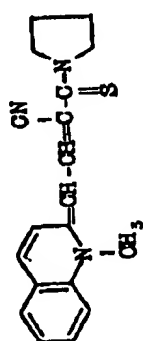


53

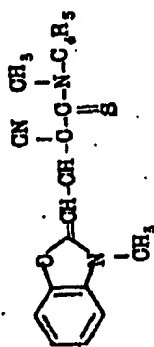


54

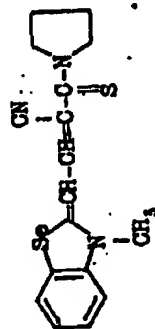
(52)



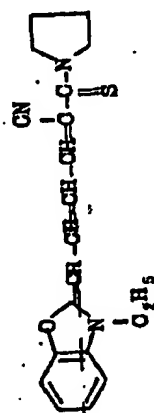
C/5



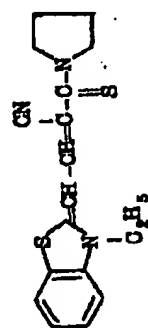
C/6



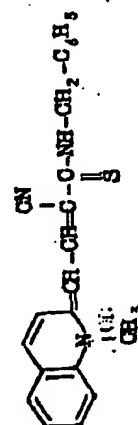
C/7



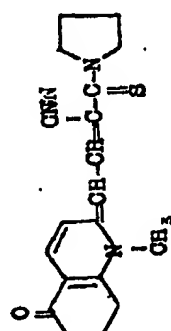
C/8



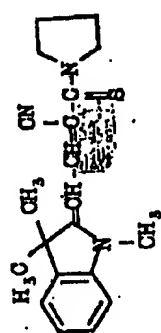
C/9



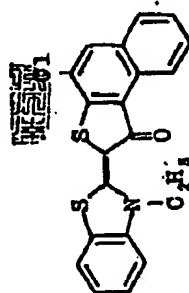
C/10



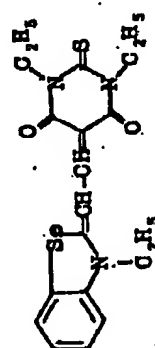
C/11



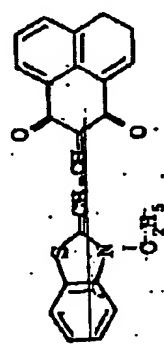
C/2



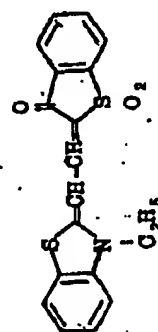
C/3



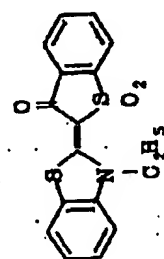
C/4



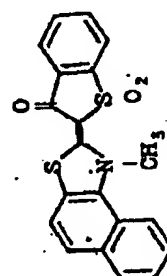
C/5



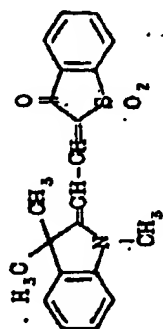
C/6



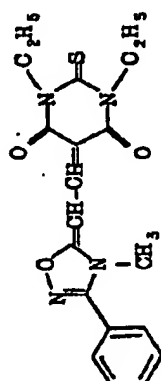
C/7



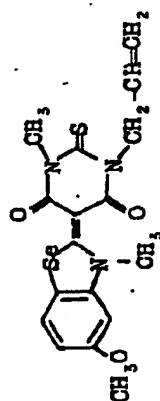
C/8



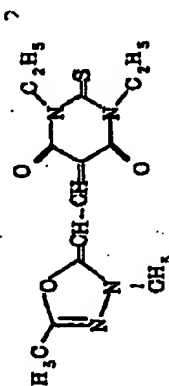
C 19



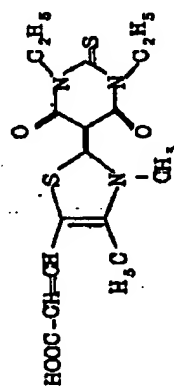
C 20



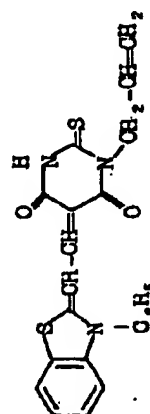
C 21



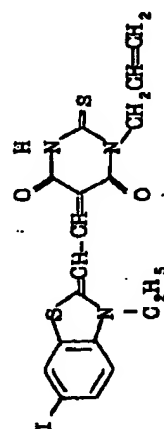
C 22



C 23

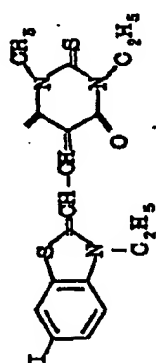


C 24

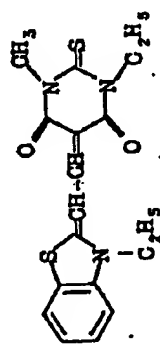


C 25

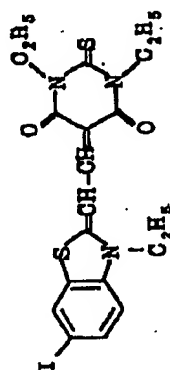
(35)



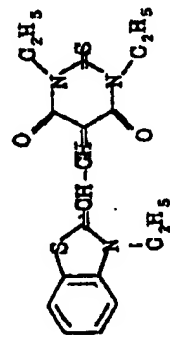
C 26



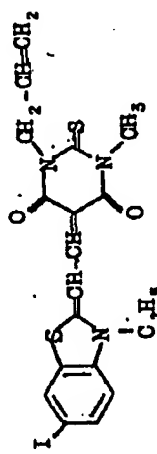
C 27



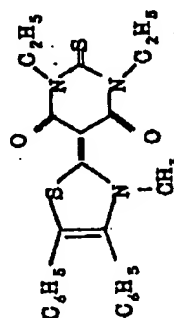
C 28



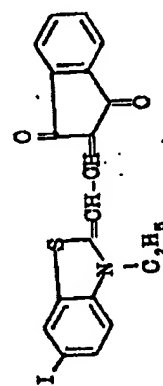
C 29



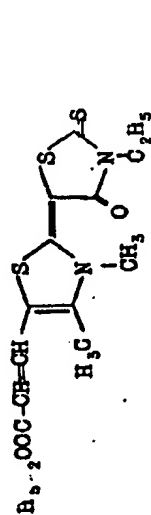
C 30



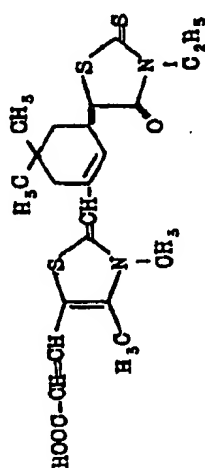
C 31



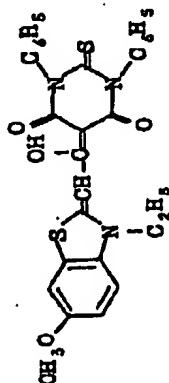
C 32



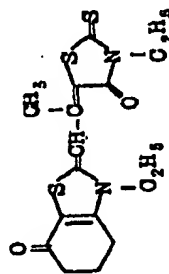
C33



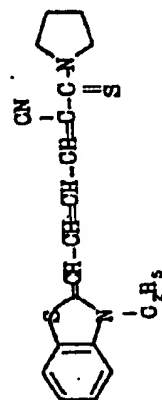
C34



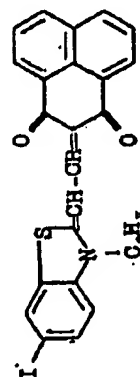
C35



C36



C37



C38

この感光性層は少なくとも一種の増感剤を  $10 - 300 \text{ m}\mu/\text{m}^2$  量、一種またはそれ以上のグアニジン誘導体を  $10 - 500 \text{ m}\mu/\text{m}^2$  量として一種またはそれ以上の画像形成還元剤を  $0.02 - 0.5 \text{ g}/\text{m}^2$  量含むのが好ましい。これらの濃度範囲が適当であることがわかったが、言うまでもなくこの濃度以外でも作用しうる。この濃度は特定の複写法の必要条件によつて決まる。

本発明の増感剤と画像形成還元剤およびグアニジン誘導体とのとくに適当な組合わせは簡単な試験によつてわかる。最適な結果を得るためには、感光性乳剤の調製に用いられる溶媒および結合剤の選択はある程度重要である。各目的に合った成分の最もよい組合わせは、当業界において熟知した者にとつて周知の一般的な実験によつて見出される。

感光性被覆を調製するために、グアニジン誘導体、増感剤および画像形成還元剤を溶媒中に懸濁または溶解させ、そして結合剤と混合して層支持体上に塗布する。

感光性流延溶液の調製において、成分を増感剤、還元剤、グアニジン誘導体の順序で溶媒中に溶解させると都合がよい。このことは、成分を、増感剤、グアニジン誘導体、還元剤、またはグアニジン誘導体、増感剤、還元剤の順で加えることにより、強塩基媒体に攻撃されて悪い結果が得られる増感剤を使用する場合にとくに合てはまる。

感光性乳剤の結合剤として、たとえば蛋白質とくにゼラチン、セルロース誘導体とくにセルロースエーテル、セルロースエステルまたはカルボキシメチルセルロース、アルザン酸およびその誘導体、スターチエーテルまたはガラクトマンナンならびにポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニルおよび酢酸ビニルのコポリマー、ポリ酢酸ビニルまたは完全あるいは一部加水分解したポリ酢酸ビニルまたは酢酸ビニルコポリマー、アクリロニトリルおよびアクリルアミドの混合ポリマー、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリエチレン等などの天然または合成フィルム形成ポリマー



が適当である。

感光性層は自己支持フィルムとして用いるか、または層支持体に塗布することができる。適当な支持体はたとえば、紙とくにバライタ塗布または模造紙、セルロースエステルたとえばセルローストリアセテート、とくにエチレンテレフタレートペースとしたポリエステル、ガラスである。

受像材料は適当な支持体に塗布された受像層からなるのが好ましい。この物質は一般に受像層の結合剤および支持体としても適当である。このような物質は感光性材料の結合剤として挙げられている。

感光性層および受像層の結合剤の選択には、被膜が加熱によつて互いに接着しないように注意すべきである。これらの問題は銀塩拡散法または加熱現像法などの他の転移法においても知られており、これらはこれら周知の分野で得られた経験を用いて問題もなく解決される。

受像層は本発明の方法の条件下で感光性でないかまたはわずかに感光性であり、かつ転移した面

(60)

ⅡaおよびⅤa族、およびⅠb、Ⅱb、ⅥbおよびⅧ族の金属の化合物、たとえば重金属としてカドミウム、水銀、鉄、コバルト、ニッケル、銅、銀、金、ビスマスまたはタリウムの化合物が適当である。長鎖脂肪族カルボン酸とこれらの金属との塩がとくに適当であり、たとえばステアリン酸ニッケル、パルミチン酸コバルト、ステアリン酸鉄などで、さらに硝酸ビスマスとアミンたとえばトリエタノールアミンとの付加化合物も適当である。この化合物はとくに適当であることがわかった。これは本発明の複写方法の条件下で感光性でなく、たとえば英国特許第111492号明細書記載のチオエーテル基をもつた脂肪族カルボン酸の銀塩またはベヘン酸銀、パルミチン酸銀、ステアリン酸銀などの長鎖脂肪族の銀塩がある。

上記の重金属化合物を用いて、一般に褐色から黒色の複写物が得られる。この画像はこの金属および/または転移された画像形成化合物の反応生成物からなる。

受像層は複写物の色調、コントラスト、安定性

画像形成化合物と反応してカラー生成物を生ずる化合物を含む。多くの化合物がこの目的に適当であることがわかった。これらの化合物は化学的には最も多様な種類に属するため、一様な分類をすることはできない。適当な化合物、ならびに感光性層被膜中に混入される画像形成化合物および画像色素を生ずる受像層における反応の一方の反応体との適当な組合わせは、当業界において一般に用いられている簡単な実験室での試験によつて容易にわかる。したがって二つの反応体は数秒間の短時間で80-200℃の温度に加熱されて反応し、安定な画像色素を与えなければならない。次に画像形成化合物がグラニド誘導体および増感剤の存在下に露光時に充分短時間で反応し、このようにして露光した混合物と受像乳剤の反応体とを一緒に加熱することによつてそれ以上色素化合物を生じないかどうかを見いだすために、適当な受像化合物を選択するために第二の試験が必要である。

受像層中の画像形成化合物と反応する反応体として、重金属とくに元素の周期律表の第Ⅱa、

(60)

などに好ましい作用をもつ添加剤をさらに含んでもよい。このような受像層は周知で、たとえばドイツ特許公告第895101号、第1003577号、第1159758号、第1004043号および第1165410号、オランダ特許第277086号ならびにベルギー特許第614064号および第609059号に記載されている。

受像層は白色顔料たとえば酸化亜鉛または二酸化ケイ素または二酸化チタンを、白さおよび接着性の傾向を改善するために、またテルペン樹脂および有機酸を貯蔵安定性を改善するために充てん剤として含んでもよい。このような受像被膜については米国特許第3074809号および第3107174号明細書に記載されている。

得られた画像の色調は、たとえば米国特許第3080254号および第3446648号明細書記載のトナーのような1-(2H)-フタルアジノン系の化合物により作用させられ得る。

フタルイミドおよびその誘導体もまたこの目的に用いることができる。受像層における還元反応

を促進させる添加剤もまた有効であることが発見された。たとえば立体障害性フェノールたとえば2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールはこの目的に適当である。このような化合物は米国特許第3218166号に記載されている。さらに画像の色調および濃度はある種の金属塩たとえばステアリン酸第二銅により改善できる。このような金属イオン画像増力剤およびその使用についてはドイツ特許公告明細書第1572209号に記載されている。

本発明の感光性層被膜の露光には当業界において一般に用いられている光源たとえば水銀ランプ、ヨウ素石英ランプまたは白熱ランプが使用できる。感光性材料のスペクトル感光度は用いられる増感色素の性質および色素と還元剤の組合わせによつて決まる。

露光は接触、光学的または反射法により行なうことができる。

感光性乳剤の未露光部分からの画像形成化合物の受像被膜への転移は80-200℃の温度で  
(64)

ジン誘導体の添加は感光度の増加をもたらす。  
例 /

感光性材料：

半透明の紙支持体に次の溶液を塗布した：

炭素による色素	6 mg
2-(p-クロロフェニル)-アセトアセトニトリル	125 mg
オ-トリルビグアニド	30 mg
エチルアセテート	70 ml
メタノール	5 ml、および
エチルセルロース	2.5 g

層は通常の方法で乾燥させた。対照用にオ-トリルビグアニドを含まない感光性被膜を同様に調製した。

受像材料はボールミル中で次の：

ペヘン酸銀およびペヘン酸混合物 (モル比1:1)	2.1 g
テルペン樹脂	1.66 g
1-(2H)-フタルアジノン	0.86 g
酸化亜鉛	4.8 g
シリカゲル	0.56 g

(66)

生ずる。加熱は露光した感光性層を受像層と接触させながらホットプレートまたはローラー上で行なうか、または赤外線による均一露光させることにより行なう。最も良好な温度および加熱時間は画像形成化合物の性質によつて決まり；これは二、三の簡単な実験によつて発見できる。

本発明の材料の変形態によれば、層支持体上に受像層および感光性層を組み合わせることも可能である。この場合たとえばスチレンとイソプレンのコポリマー中に分散されたペヘン酸銀を含む層などの受像層をまず塗布する透明支持体を用い、そしてこの受像層上に、増感剤、グアニジン誘導体および還元剤を含むたとえばエチルセルロース被膜の感光性層を塗布する必要がある。

本発明により用いられる写真還元性色素と、たとえばエリトロンなど米国特許第3094417号記載のものとの組合わせにより、これら感光性層の感光度は増加するか、増感剤の吸収によつて決まるスペクトルの他の範囲にまで拡張されうる。このような組合わせにおいて、本発明のグアニ  
(65)

2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール	0.37 g
テトラクロロフタル酸無水物	0.034 g
ペンタノン-3中の8%エチルメタクリレート溶液	15.0 g
酢酸ブチル中の1.5%ポリビニルアセテート溶液	80.0 gおよび
酢酸ブチル	30.0 g

を粉砕し、紙支持体上に塗布し乾燥して調製した。乾燥した層は銀約0.2 g/m<sup>2</sup>を銀塩として含有した。

処理：

この感光性材料を2枚の背後で、30 cm離れた1,000 Wヨウ素石英ランプに5分間露光させた。

次に露光させた層を受像層と接触させて125℃の温度で10秒間加熱するか、または市販の加熱現像装置中で処理した。後者の褐色がかつた黒の複写が得られた。グアニジン誘導体の添加により得られる感光度の増加は、試料およびグアニジンを含まない対照試料の感度差の差から示される。

(67)

結果を次の表に示す：

## 表 2

色素番号	試料の 2 段 模		オ-トリルピグアニド添加剤
	使用	使用せず	
A 3	2	0	
A 5	3	0	
A 7	4	0	
A 8	8	2	
A 12	8	0	
A 13	6	0	
A 15	6	0	
A 16	4	0	
A 17	7	1	
A 19	7	1	
A 26	3	0	
A 27	6	0	
A 28	8	1	
A 31	3	0	
A 32	8	1	
A 33	11	3	

(68)

色素番号	試料の 2 段 模		オ-トリルピグアニド添加剤
	使用	使用せず	
B 29	3	0	
B 30	5	0	
B 32	7	1	
B 33	7	1	
B 36	2	0	
B 37	2	0	
C 1	3	0	
C 14	4	0	
C 15	2	0	
C 18	2	0	
C 26	4	0	
C 27	3	0	
C 28	6	0	
C 29	3	0	
C 30	3	0	
C 31	3	0	
C 32	5	0	
C 38	7	0	

(70)

色素番号	試料の 2 段 模		オ-トリルピグアニド添加剤
	使用	使用せず	
A 35	5	0	
A 36	7	1	
A 37	3	0	
B 4	4	0	
B 5	2	0	
B 9	3	0	
B 10	3	0	
B 11	5	0	
B 13	3	0	
B 14	4	0	
B 15	2	0	
B 16	5	0	
B 23	6	0	
B 24	5	0	
B 25	3	0	
B 26	1	0	
B 28	1	0	

(69)

## 例 2

次の組成物の溶液を用いて、例 1 のように感光性材料を調製した：

表 3 による色素	6.0 mg
表 3 によるアシルアセトニトリル誘導体	125.0 mg
表 3 によるグアニジン誘導体	30.0 mg
エチルセルローズ	2.5g、および
酢酸エチル	75.0 ml

例 1 と同じ受像材料を用いた。処理は例 1 に記載と同様である。感光度試験の結果を次表に示す：

## 表 3

色素番号	アシルアセトニトリル番号	グアニジン誘導体	2 段模番号
A 32	7	1,3-ジフェニルグアニジン	6
A 32	7	1,3-ジ-0-トリルグアニジン	7
B 33	7	1,3-ジ-0-トリルグアニジン	8
B 33	7	1,3-ジフェニルグアニジン	8
A 33	7	1,3-ジフェニルグアニジン	10
A 19	7	1,3-ジフェニルグアニジン	6

(71)



表 3 (続)

色素番号	アシルアセ トニトリル番号	グアニジン誘導体	√2 段標番号
G38	7	1,3-ジフェニルグアニジン	6
B23	7	1,3-ジフェニルグアニジン	6
A12	7	1,3-ジ-0-トリルグアニジン	8
A12	7	1,3-ジフェニルグアニジン	7
A32	5	0-トリルピグアニジン	8
A32	16	0-トリルピグアニジン	6
B33	14	0-トリルピグアニジン	7

例 3

半透明の紙支持体を次の組成物の溶液に浸漬し、室温で乾燥することにより感光性材料を調製した：

表 4 の色素	6.0 mg
2-(p-クロロフェニル)- アセトアセトニトリル	125.0 mg
0-トリルピグアニド	30.0 mg
エチルセルロース	2.5 mg

(72)

キシレン-p-クレゾール 1.5 g を加えて後、紙支持体に塗布して乾燥した。塗布した銀量は銀塩として 0.3 g/m<sup>2</sup> であった。感光度試験の結果を次の表に示す。反射複写時間として、飽和黒色および全くの白色を生ずるのに要した最低露光時間を挙げる。スペクトルの感光度は、次の透過性のカラーフィルターの組合わせを通して露光させて決めた：

350 nm、390 nm、405 nm、435 nm、  
480 nm、505 nm、515 nm、540 nm、  
550 nm、570 nm、590 nm、605 nm

感光性材料を 30 cm 離れた 1000 W ヨウ素石英ランプに色素によつてフィルターの背後で 5-30 分間露光させた。次に露光した材料を例 3 記載の受像層と接触させておき、市販の加熱現像装置中で処理した。

(74)

酢酸エチル

70.0 ml

および

メタノール

5.0 ml

光源として 1000 W のヨウ素石英ランプを備えた市販の反射複写装置中で、感光性材料を両面に文字を書いた原面紙と接触させて反射により露光させた。露光した層を受像層と接触させて 130 秒において 10 秒間加熱した。原面の黒色複写が受像層に得られた。受像材料は次のようにして調製された。

次の混合物：

酸化亜鉛	6.0 g
炭酸カルシウム	6.0 g
ステアリン酸銀	1.5 g
フタルイミド	0.6 g
ステアリン酸	0.2 g
ポリビニルブチラール	1.0 g
セルロースアセトブチレート	2.0 g および
酢酸エチル	60.0 g

をボールミル中で一夜粉砕し、2.6-ジシクロヘ

(73)

色素番号	反射複写時間/秒	スペクトル感光性/nm
A32	12	405, 480
A27	25	405, 480
A13	15	405, 480
A12	13.5	405, 480
A15	18	405, 435, 480
A36	15	480
A19	13.5	405, 480
A8	10	405, 480, 515
A26	40	540,
A37	40	480
A33	4.5	405, 480, 505, 540
B4	30	
B16	20	480, 505, 515
B11	12	540, 590, 605
B9	50	590, 605
B32	15	590, 605
B33	10.5	540, 590, 605
B23	18	590, 605
B30	30	590, 605
B41	22	
B43	33	
B49	35	
G38	20	480, 515
G26	30	480, 515

(75)

ビグアニドを加えずに同様の方法で調製した感光性層での試験において、全くの白色である複写物は得られず、または単にコントラストの乏しい感光度の低い複写物が得られた。

## 例々

適当な色素を組み合わせてることによつて、スペクトルのいくつかの範囲に対して感光性の乳剤被膜をつくることができる。このため540nmにおいて感光性であるエリトロシンを成分色素として有効に用いることができる。この実施には、酢酸エチル75%中のエチルセルロース2.5%を含む流延溶液に、上記色素、2-(p-クロロフェニル)-アセトアセトニトリルおよびロートリルビグアニドを表5に挙げた量だけ加えた。続く処理は例3におけるように行なつた。

表 5

色素番号	Q	T	R	S
4 mg A 32 + 4 mg B 11	180	60	12	405, 480, 515, 590
4 mg A 32 + 4 mg A 12	180	60	15	405, 480, 515, 590
4 mg エリトロシン + 4 mg A 8	180	30	12	405, 480, 515, 590
6 mg エリトロシン + 6 mg A 32	240	45	18	405, 480, 515, 590
3 mg エリトロシン + 3 mg B 33	125	30	10	540, 590, 605
4 mg エリトロシン + 4 mg B 32	180	60	13.5	540, 590, 605
4 mg エリトロシン + 4 mg B 33	180	30	15	540, 590, 605
4 mg B 33 + 4 mg B 11	180	60	15	540, 590, 605
4 mg B 33 + 4 mg A 12	125	30	9	405, 480, 590, 605
4 mg B 33 + 4 mg A 12	180	60	12	405, 480, 590, 605
4 mg B 33 + 4 mg B 16	125	30	12	480, 590, 605
3 mg B 33 + 3 mg A 32	125	30	10.5	405, 480, 590, 605
3 mg B 32 + 3 mg エリトロシン + 3 mg A 32	180	45	15	405, 480, 515, 605
4 mg エリトロシン + 4 mg B 33 + 4 mg A 32	180	90	9	405, 480, 515, 605
2 mg エリトロシン + 2 mg B 32 + 2 mg A 32	125	30	10.5	405, 480, 515, 605
4 mg B + 11 + 4 mg A 32 + 4 mg エリトロシン	180	90	9	405, 480, 590
10 mg B 41 + 10 mg B 43 + 10 mg B 49	118	38	15	

Q=2-(p-クロロフェニル)-アセトアセトニトリル (mg)

T=0-トリルビグアニド (mg)

R=反射率時間 (秒)

S=スペクトル感光性 (nm)



ゲアニジン誘導体を含まない場合、この層の感光度がかなり減少し、ガンマ値が水平になることがわかる。

代理人の氏名 川原田 幸  
同 川原田 一 雄

4. 前記以外の発明者、  
特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

住 所 <sup>ドイツ</sup> ドイツ国ケルン80、ハーネンヴェーク2  
氏 名 ヘンス・エールシユレーゲル  
住 所 <sup>ドイツ</sup> ドイツ国レーヴァークゼン、フオン・ベツチンゲル  
シュトラッセ9  
氏 名 アニタ・フオン・ケーニフヒ  
住 所 <sup>ドイツ</sup> ドイツ国ベルギツシュ・ノイキルヒエン、イムバフハ36  
ツエー  
氏 名 ヨハネス・ゲンツエ

(2) 代 理 人

郵便番号 105  
住 所 東京都港区芝罘南1丁目3番地  
第9期ビル8階(電話434-2951~3)  
(6435)氏 名 弁護士 川 原 田 一 雄



(78)

特許法第17条の2による補正の掲載  
昭和47年特許願第14087号(特開昭  
47-111111号 昭和47年1月14日  
発行公開特許公報47-122号掲載)につ  
いては特許法第17条の2による補正があったので  
下記の通り掲載する。

手 続 補 正 書

昭和54年2月10日

特許庁 熊谷 善二 殿

1. 事件の表号 特願昭 47-14087号  
2. 発明の名称 写真画像の形成法

Int. Cl.

日本分類

101 HD

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
住 所 ドイツ連邦共和国レーヴァークーゼン  
(書地なし)

氏 名 アダット・グヴェルト・アグネンゲゼルシャフト

4. 代 理 人

郵便番号 105  
住 所 東京都港区愛宕1丁目2番2号  
第9森ビル8階(電話 34-2951-3)

(6435) 氏 名 弁護士 川原田 一 郎

5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正により増加する発明の数 1

7. 補正の対象 特許請求の範囲の項

8. 補正の内容 別紙の通り

9. 添附書類の目録

先に提出せる特許請求の範囲を下記の通り補正  
する。

「2 特許請求の範囲

(1) 中性スチリル色素、メロシアニンまたは  
ハロゲン置換ベンゼン環もしくはセレナゾール  
から誘導される複素環を含むシアニン色素の種類  
からの少なくとも一種の増感色素、ジアニジンも  
しくはピグアニド系の化合物および80~200  
℃の温度で転移する画像形成媒元性アシルアセ  
トリル誘導体を含む感光性層を画像を形成させ  
るように露光させ、これによつて露光部分におい  
て画像形成媒元性化合物が非転移性化合物に変わ  
り、(1)感光性層の未露光部分から転移する画像形  
成化合物と反応して着色生成物をつくる化合物を  
含む受像層と上記の露光した層を接触させ、そし  
て(1)互いに接触させながら二つの層を80~  
200℃の温度に加熱して可視画像を形成させる、  
段階を含む写真画像の形成方法。

(2) 中性スチリル色素、メロシアニンまたは  
ハロゲン置換ベンゼン環もしくはセレナゾールか

ら誘導される複素環を含むシアニン色素の種類か  
らの少なくとも一種の増感剤、ジアニジンもしく  
はピグアニド系の化合物および80~200℃の  
温度で受像層に転移する画像形成媒元性アシルア  
セトリル誘導体を含む感光性層を少なくとも一つ有  
する感光性写真材料。」